Ueber das 2-Naphtol-6-merkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der
Universität Marburg

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Richard Dereser
aus Wiesbaden.

MARBURG
Buch- und Steindruckerei Köster & Schell.
1915

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 12. August 1914.

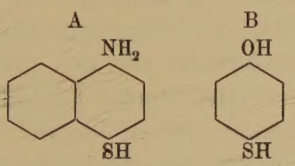
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern.

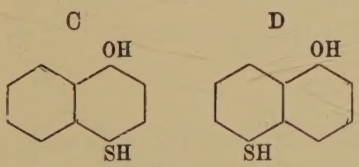
Allgemeiner Teil.

Die vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke in Angriff nahm, bezweckte die Darstellung und nähere Untersuchung des 2-Naphtol-6-merkaptans,

über das bis jetzt keine Angaben in der Literatur vorhanden sind. Die Untersuchungen stehen in enger Beziehung zu den früher erschienenen Arbeiten, einmal von Zincke und Schütz über das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan[1])(A),

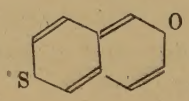


dann aber vor allem zu denen von Zincke und Ebel über das 1-Phenol-4-merkaptan[2])(B), bezw. Ruppersberg über das 1-Naphtol-4-merkaptan[3])(C), das sich vom oben erwähnten 2-Naphtol-6-merkaptan nur durch die verschiedene Stellung der Hydroxyl- und Merkaptogruppe unterscheidet.



1) Ber. 45, 471 und 636 (1912).
2) Ber. 47, 1100 (1914).
3) Inaugural-Dissertation Marburg, (1914).

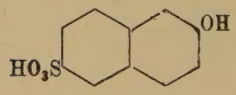
Eine dritte stellungsisomere Verbindung, das 1-Naphtol-5-merkaptan(D) wird augenblicklich von Herrn Rennert behandelt. Die mir gestellte Aufgabe schien insbesondere dadurch interessant, als von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, vom 2-Naphtol-6-merkaptan oder von der 2-Naphtol-6-sulfinsäure aus zu einem Thionaphtochinon von folgender Struktur zu gelangen.



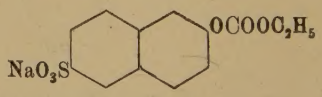
Als Ausgangsmaterial diente technische 2-Naphtol-6-sulfosäure. Bevor ich nun Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz dieser Säure einwirken ließ, mußte, um die esterifizierende Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Phosphoroxychlorids auf die Hydroxylgruppe zu vermeiden, letztere geschützt werden. Als höchst brauchbare und bequeme Methode bewährte sich die von E. Fischer[1]) stammende Kupplung der Oxygruppe mit chlorkohlensaurem Alkyl (Methyl oder Aethyl), die den großen Vorteil besitzt, daß sich aus den verschiedenen Carbäthoxynaphtolderivaten, die entsprechenden freien Naphtolverbingungen durch einen sehr glatt verlaufenden Verseifungsprozeß gewinnen lassen.

Zu diesem Zwecke schüttelt man die alkalische Lösung (2 Mol NaOH auf 1 Mol Säure) der 2-Naphtol-6-sulfosäure(I) mit chlorkohlensaurem Aethyl, wodurch das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfosaure Natrium(II) ausfällt, während gleichzeitig entstehendes Kochsalz in Lösung geht.

I.



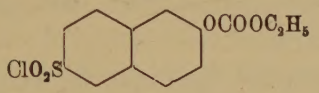
II.



1) Ber. 41, 2875 (1908).

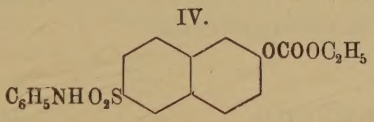
Die Carbäthoxyverbindung zeichnet sich durch große Beständigkeit gegen siedendes Wasser aus, selbst kaltes verdünntes Alkali vermag sie nicht anzugreifen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfosäure erhält man unter lebhafter Reaktion das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid (III),

III.



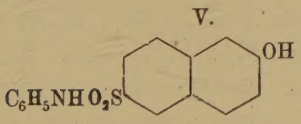
das in kaltem Wasser ziemlich lange haltbar ist. Sonst zeigt es die typischen Eigenschaften der Sulfochloride. Wenn es auch nicht gelang, aus ihm den Methyl- und Aethyläther sowie das Amid der Sulfosäure zu erhalten, so konnte das Sulfochlorid doch durch sein Anilid näher charakterisiert werden. Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfanilid (IV)

IV.

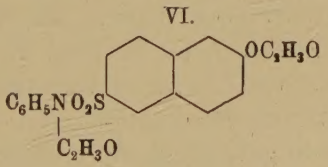


läßt sich durch kochendes Alkali leicht verseifen. Die Carbäthoxygruppe wird in Form von Alkohol und Kohlensäure abgespalten, und es bleibt in der alkalischen Lösung das 2-Naphtol-6-sulfanilid (V), aus der es durch Säurezusatz leicht ausgefällt werden kann.

V.



VI.

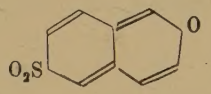


Behandelt man diese Verbindung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich merkwürdiger Weise nicht wie zu erwarten ist eine Mono-, sondern eine Diacetylverbindung (VI). Ebenso versuchte ich das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sul-

fochlorid zum 2-Naphtol-6-sulfochlorid (VII) zu verseifen, um aus letzterem durch Salzsäureabspaltung zu dem 2-Naphto-6-sulfochinon (VIII) zu gelangen.

VII.

VIII.

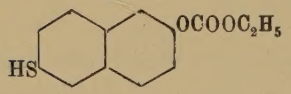


Die verseifenden Agentien, als welche wegen der empfindlichen Sulfochloridgruppe nur Säuren in Betracht kamen, zeigten sich jedoch in ihrer Wirkung zu schwach.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid wurde dann einer energischen Reduktion unterworfen, für welche sich nach mancherlei Versuchen diejenige mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure in alkoholischer, schwach siedender Lösung als am ergiebigsten herausstellte.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan (IX), das auf diese Weise resultierte,

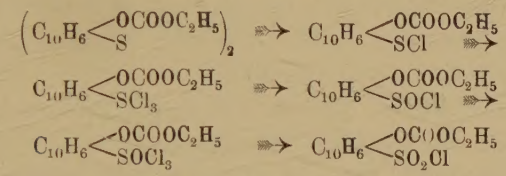
IX.



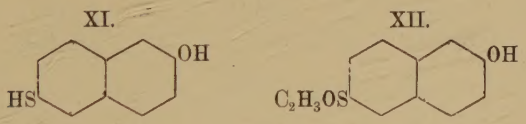
X

läßt sich in sehr reiner Form, als farblose, geruchlose, sich fettig anfühlende Schüppchen gewinnen, die sich in trockenem Zustand unter Luftabschluß aufbewahrt, fast unbegrenzt lange halten; als Merkaptan löst es sich leicht in Alkalien unter Bildung von Merkaptiden auf. Seine alkoholische Lösung gibt mit Quecksilber- und Bleisalzen schwerlösliche Merkaptide, von denen letzteres charakteristisch gelb gefärbt ist. An feuchter Luft oxydiert sich das Merkaptan, namentlich in alkalischer Lösung zu 2-Carbäthoxynaphtol-6-disulfid. Wegen der freien Merkaptogruppe war eine Acetylverbindung (X) vorauszusehen, die auch mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten wurde. Läßt man Chlor auf in schwach mit Wasser ver-

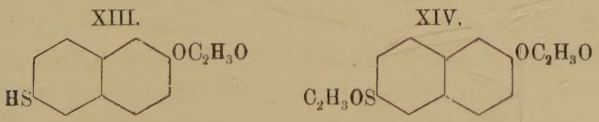
dünntem Eisessig gelöstes 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan einwirken, so erhält man durch Oxydation das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid (III) wieder zurück. Wahrscheinlich bildet sich hierbei über das Disulfid zunächst das unbeständige Schwefelchlorid, dessen Schwefelatom zwei weitere Chloratome zu addieren vermag. Der so entstandene Körper würde dann unter Austritt von 2 Molekülen Salzsäure mit dem vohandenen Wasser reagieren, und man erhielte ein Sulfinsäurechlorid. Dieses wird dann durch denselben Vorgang zum Sulfochlorid oxydiert. Die folgenden Formeln deuten diese Uebergänge an:



Durch Kochen des 2-Carbäthoxymerkaptans mit alkoholischem Alkali und nachfolgendem Ansäuern der Lösung gelangte ich zum Stammkörper meiner Reihe, dem 2-Naphtol-6-merkaptan (XI),



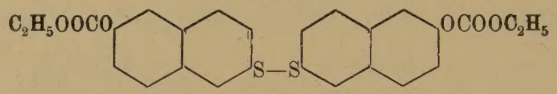
das wieder die typischen Eigenschaften der Merkaptane zeigte. Es bildet farblose, geruchlose Kristallschuppen. Von ihm lassen sich theoretisch drei Acetylverbindungen ableiten; zwei Monoacetylverbindungen (XII u. XIII) und eine Diacetylverbindung (XIV).



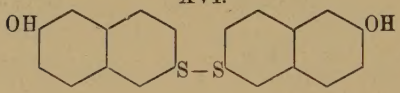
Nur die letztere wurde dargestellt; sie bildet sich aus dem 2-Naphtol-6-merkaptan durch vorsichtiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Durch nicht zu heftig wirkende Oxydationsmittel, wie 3%iges Wasserstoffsuperoxyd, Bromwasser, Ferrichloridlösung werden die beiden Merkaptane in die entsprechenden Disulfide übergeführt, deren Bildung auf das Bestreben der Schwefelatome zurückzuführen ist, sich miteinander zu verketten. Aus dem 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan entsteht so das 2-Carbäthoxynaphtol-6-disulfid (XV), aus dem 2-Naphtol-6-merkaptan das 2-Naphtol-6-disulfid (XVI),

XV.

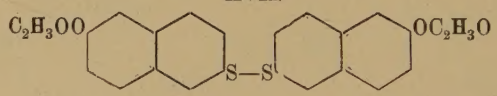


XVI.



das sich selbstverständlich auch durch Verseifen des 2-Carbäthoxynaphtol-6-disulfids gewinnen läßt. Es wurde durch seine Diacetylverbindung (XVII) näher charakterisiert.

XVII.



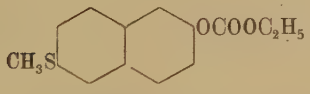
Im Anschluß hieran wurden einige Versuche ausgeführt, um durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf 2-Naphtol-6-disulfid in wasserfreien Lösungsmitteln wie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu Körpern zu gelangen, die der erst kürzlich von Zincke und seinen Schülern aufgefundenen Körperklasse Ar· S X (X=Cl, Br) angehören würden. Aus einem solchen seiner Natur nach recht reaktionsfähigen Schwefelchlorid oder - bromid hätte man wohl unschwer durch Halogenwasserstoffabspaltung zu dem gewünschten Thionaphtochinon gelangen können. Indessen faßte ich stets ungefärbte, kernsubstitutierte Disulfide, deren schlechte physikalische Eigenschaften eine nähere Untersuchung vereitelten. Wäre ein Schwefelchlorid wirklich

entstanden, so hätte es sich auch schon durch seine typische rotgelbe Farbe verraten müssen. Es hat sich bis jetzt ganz allgemein bei Arbeiten über Oxymerkaptane herausgestellt, daß die Hydroxylgruppe in solchen Verbindungen einen ungünstigen Einfluß auf Bildung und Beständigkeit von Schwefelhalogeniden auszuüben scheint.

Die weiteren Untersuchungen bezogen sich auf den Methyläther des 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptans und des 2-Naphtol-6-merkaptans insbesondere auf deren Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln und Halogenen.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid (XVIII) bildet sich in guter Ausbeute durch Schütteln der sodaalkalischen Lösung des 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptans mit Dimethylsulfat (1Mol). Methyliert man aber das Carbäthoxymerkaptan in ätzalkalischer Lösung mit überschüssigem Methylsulfat, so wird das primär entstehende 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid infolge der Reaktionswärme direkt zum 2-Naphtol-6-methylsulfid (XX) verseift, und dieses zum Methyläther des 2-Naphtol-6-methylsulfids (XIX) weiter methyliert.

XVIII.



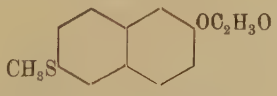
XIX.

Die Darstellung des 2-Naphtol-6-methylsulfids aus dem 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid verläuft glatt und einfach durch Kochen mit ($^2/_1$n) Alkali.

Erwärmt man es in gewohnter Weise mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, so gewinnt man die zugehörige Acetylverbindung (XXI).

XX.

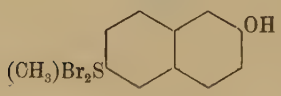
XXI.



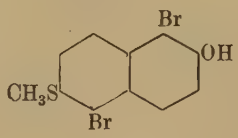
Läßt man 2 Mol Brom in Chloroformlösung auf 1 Mol des 2-Naphtol-6-methylsulfids einwirken, so tritt

Kernsubstitution ein, was leicht an dem Verschwinden der Bromfärbung und der Bromwasserstoffentwicklung zu erkennen ist, während gleichzeitig ein farbloser Körper ausfällt. Die Analyse ergab, daß er ein dibromsubstituiertes 2-Naphtol-6-methylsulfid ist, für welches Formel (XXIII) die wahrscheinlichste ist. Wahrscheinlich bildet sich hierbei vorübergehend ein unbeständiges Perbromid (XXII), das leicht zerfällt und die Bromatone in den Kern dirigiert.

XXII.

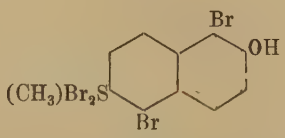


XXIII.



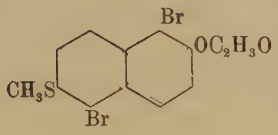
Diese beiden Bromatome scheinen nun die Beständigkeit eines Perbromids günstig zu beeinflussen, denn gibt man ein weiteres Mol Brom zu, so wird dieses in ganz normaler Weise am Schwefel addiert. Das so entstandene charakteristisch rotbraun gefärbte 2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfiddibromid (XXIV)

XXIV.



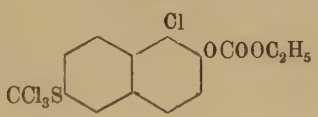
ist zwar immer noch recht unbeständig, doch behielt es seine Farbe im Vakuum relativ lange bei. Die Menge des angelagerten Broms wurde durch Titrieren mit ($^1/_{10}$n) Thiosulfat bestimmt. Um zu beweisen, daß tatsächlich vor der Addition von Brom 2 Brom in den Kern eingetreten waren, wurde das Perbromid mit Bisulfitlauge behandelt. Es resultierte ein farbloser Körper von ausgezeichnetem Kristallisationsvermögen, der sich wieder als 2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfid herausstellte. Er wurde durch Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in sein Acetylderivat (XXV) übergeführt.

XXV.



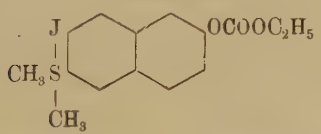
Bei der Einwirkung von Chlor auf das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid in Eisessig konnte ich einen schön kristallisierten farblosen Körper fassen, der vier Atome Chlor enthielt, deren Stellung im Molekül allerdings nicht einwandfrei festgestellt werden konnte. Die Erfahrung bei ähnlichen Chlorierungsversuchen würde für einen Körper von der Formel (XXVI) sprechen, wenngleich auch die tiefe Bildungstemperatur und das indifferente Verhalten Anilin gegenüber mit einer Substitution in der Seitenkette nicht gut in Einklang zubringen sind.

XXVI.

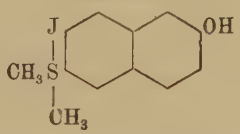


Es wurde ferner versucht, durch Erhitzen von Jodmethyl einmal mit 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid, dann mit 2-Naphtol-6-methylsulfid im geschlossenen Rohr zu den beiden Sulfoniumjodiden von Formel XXVII und XXVIII zu gelangen.

XXVII.



XXVIII.



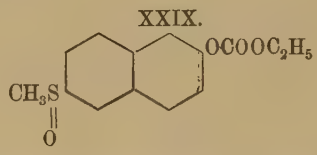
Es fand indessen in beiden Fällen keine Anlagerung statt, sondern die unveränderten Komponenten wurden zurückerhalten.

Ungleich wichtiger ist die Fähigkeit des zweiwertigen Schwefelatoms bei der Oxydation sukzessive durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff seine Wertigkeit auf 4, durch Addition von 2 Atomen Sauerstoff auf 6 zu erhöhen.

Als Oxydationsmittel wurde Perhydrol angewandt, das sich für diesen Zweck glänzend bewährte. Zuerst wurden stets die Carbäthoxyverbindungen oxydiert und erst sekundär aus diesen durch Verseifen die freien Oxyverbindungen dargestellt.

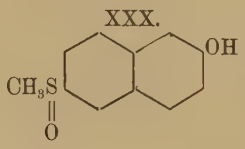
Behandelt man 1 Mol 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid in Eisessiglösung mit 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmertemperatur, so enthält die Lösung nach einigen Tagen das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfoxyd (XXIX),

XXIX.



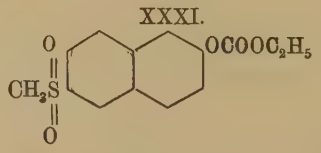
das aus der verdünnten neutralisierten Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen wird. Das Sulfoxyd macht aus einer angesäuerten Jodkalilösung Jod frei und ist ziemlich wasserlöslich. Durch Erhitzen mit Alkalilauge erhält man aus ihm das 2-Naphtol-6-methylsulfoxyd (XXX),

XXX.



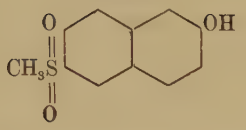
das aus Wasser umkristallisiert werden konnte.
In ähnlicher Weise gelangt man durch gelindes Erwärmen von 1 Mol des 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfids in Eisessig mit 2 Mol Wasserstoffsuperoxyd zum 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfon (XXXI).

XXXI.

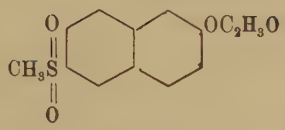


Es besitzt ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit und wird durch kochendes Alkali zum 2-Naphtol-6-methylsulfon (XXXII)

XXXII.

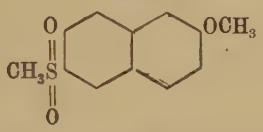


XXXIII.



verseift, das seinerseits in der üblichen Weise in seine Acetylverbindung (XXXIII) übergeführt wurde. Durch Schütteln der alkalischen Lösung des 2-Naphtol-6-methylsulfons mit Dimethylsulfat gelangt man bei nahezu quantitativer Ausbeute zum 2-Methylnaphtol-6-methylsulfon (XXXIV).

XXXIV.



Vor kurzer Zeit fand Herr Prof. Dr. Fries[1]) im hiesigen chemischen Institut, daß sich aromatische Sulfinsäuren in Eisessiglösung durch Bromwasserstoff glatt reduzieren lassen und daß hierbei oft, namentlich wenn eine Nitrogruppe im Kern saß, Verbindungen vom Typus Ar·SBr entstanden. Es war hierdurch ein neuer Weg eröffnet, auf dem ich die Darstellung des 2-Naphtol-6-schwefelbromids und aus diesem durch Bromwasserstoffabspaltung diejenige des 2-Naphto-6-thiochinons versuchen konnte.

Reduziert man 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid in Gegenwart von Bikarbonat mit Natriumsulfit, so bildet sich unter gleichzeitiger Verseifung das Natriumsalz der 2-Naphtol-6-sulfinsäure, das sich aus Wasser umkristallisieren läßt. Durch Ansäuern der heißen, konzentrierten Lösung gelangt man zur freien 2-Naphtol-6-sulfinsäure (XXXV),

XXXV.

deren heiße, wäßrige Lösung merkwürdiger Weise beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Doch konnte die Säure

1) Ber. 47, 1195 (1914)

auch kristallisiert erhalten werden. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine Lösung der Säure in wenig Eisessig konnte deutlich die reduzierende Wirkung der Bromwasserstoffsäure an der auftretenden Bromfärbung erkannt werden, die sich beim Erwärmen noch verstärkte; doch es mißlang, ein Schwefelbromid auf diese Weise zu fassen. Ich erhielt stets farblose Produkte, während doch Schwefelbromide typisch orangerot gefärbt sind. In Erwägung des Falles, daß vielleicht Spuren von Wasser, wie sie stets im Eisessig vorhanden sind, das Schwefelbromid zerstört hätten, wurde der gleiche Versuch in wasserfreiem Chloroform wiederholt. Auch hier wurde wieder Brom frei, doch ließ schon die relativ schwach gefärbte Lösung erkennen, daß sich kein Schwefelbromid gebildet hatte. Es scheint demnach, daß die Reaktion nicht überall zum Ziele führt.

Zum Schlusse wurden noch die beiden Methyläther der 2-Naphtol-6-sulfinsäure dargestellt, die sich dann wie zu erwarten war mit den entsprechenden auf andere Weise früher dargestellten Sulfonen identisch erwiesen. Durch Fällen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der 2-Naphtol-6-sulfinsäure mit Silbernitratlösung gewinnt man das entsprechende Silbersalz, das sich mit Iodmethyl unter Bildung des 2-Naphtol-6-sulfinsauren Methyls umsetzt. Das auf diese Weise dargestellte Naphtolderivat stimmte vollkommen mit dem 2-Naphtol-6-methylsulfon überein. Durch Methylieren der alkalischen Lösung der 2-Naphtol-6-sulfinsäure bildet sich der Dimethyläther, der wieder mit dem oben erwähnten 2-Methylnaphtol-6-methylsulfon identisch war.

Experimenteller Teil.

I. 2-Naphtol-6-sulfosäure und Derivate.

2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfosaures Natrium.

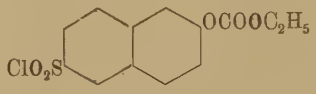
Zur Darstellung der Carbäthoxyverbindung werden 130 gr technischer 2-Naphtol-6-sulfosäure (76% ig) in der berechneten Menge (500 ccm) ($^2/_1$ n) Natronlauge und 100 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Die unter Benutzung eines Faltenfilters filtrierte Lösung, die in starker Verdünnung bläulich fluoresziert, wird nach dem Erkalten in einer weithalsigen Glasstöpselflasche mit der berechneten Menge (60 gr) chlorkohlensaurem Aethyl ungefähr eine halbe Stunde lang tüchtig geschüttelt. Da die Reaktion fast sofort bei ziemlich starker Wärmeentwicklung unter Abscheidung des kristallinischen Esters eintritt, so kühle man öfters unter der Wasserleitung. Darauf gießt man in eine weite Porzellanschale und läßt über Nacht unter dem Abzuge stehen. Am nächsten Morgen saugt man auf der Nutsche scharf ab und trocknet auf Ton. Unter Zerreiben mit einem Pistill trocknet man dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockne. Ausbeute 115—120 gr, entsprechend 82% der Theorie. Die durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Menge war verhältnismäßig so gering, daß von einem Aufarbeiten derselben abgesehen wurde. Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser erhält man den Ester in perlmuttartig glänzenden Blättchen, die bei starkem Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung praktisch unlöslich, dagegen löst sie sich in heißem Wasser spielend leicht.

Zur Analyse wurde dreimal aus siedendem Wasser umkristallisiert und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1819 gr Substanz gaben 0,1368 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_6SNa$	
Molgew. 318,15	Gefunden:
S = 10,08	10,28

2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid.



100 gr der eben beschriebenen Carbäthoxyverbindung in fein gepulvertem und trockenem Zustande reibt man in einer tiefen Porzellanschale mit der gleichen Gewichtsmenge fein pulverisierten Phosphorpentachlorids zusammen. Alsbald tritt unter lebhafter Erwärmung und Entweichen von Salzsäureströmen Verflüssigung der Masse ein, die man öfters mit einem Glasstabe durchrührt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzt man die Schale noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, wobei man sie zum Schutze gegen die Wasserdämpfe mit einem umgekehrten Trichter bedeckt. In dem Maße, wie das gebildete Phosphoroxychlorid abdunstet, wird das Reaktionsprodukt immer viskoser, bis es schließlich erstarrt. Man läßt jetzt erkalten und verreibt schließlich die Masse mit Eisstückchen. Den so erhaltenen schmutzigweißen, sandigen Kristallbrei saugt man ab und trocknet zuerst auf Ton, dann im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 90% der berechneten. Aus 60%igem Eisessig umkristallisiert erhält man das Sulfochlorid in kleinen, weißen Nädelchen, die bei 118° schmelzen.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, heißem Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol und Benzin. Gegen kaltes Wasser ist das Sulfochlorid recht beständig, während es beim Kochen damit die Sulfosäure zurückbildet.

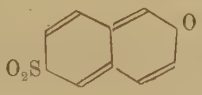
Zur Analyse wurde nochmals aus Eisessig umkristallisiert und bei 96° im Vakuum getrocknet.

0,1503 gr Substanz gaben 0,1097 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_5SCl$	
Molgew. 314,62	Gefunden:
S = 10,19	10,02

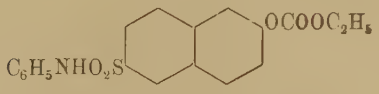
Bei den Versuchen, durch Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol auf das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid zu dem Methyl- bezw. Aethylester der 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfosäure zu gelangen, stellte sich heraus, daß die Sulfochloridgruppe vollständig intakt geblieben war. Desgleichen gelang es nicht, durch Behandeln des Sulfochlorids mit Ammoniak das Amid der Sulfosäure zu gewinnen. Leicht gestaltete sich indessen die Darstellung des entsprechenden Anilids.

Schließlich sei noch ein Versuch erwähnt, aus dem 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure die Carbäthoxygruppe abzuspalten, um dann aus dem so zu erwartenden 2-Naphtol-6-sulfochlorid unter Salzsäureabspaltung ein Naphtolsulfochinon folgender Struktur zu erhalten.



Der Versuch scheiterte jedoch an der Empfindlichkeit der Sulfochloridgruppe.

2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfanilid.



Man übergießt 5 gr Sulfochlorid mit etwa der gleichen Gewichtsmenge farblosen Anilins. Die Reaktion gibt sich sofort durch beträchliche positive Wärmetönung zu erken-

nen. Nachdem man etwas hat abkühlen lassen, verdünnt man mit Alkohol und gießt das Ganze in verdünnte Salzsäure, wobei das rohe Anilid meist halbfest ausfällt. Durch Anreiben mit Alkohol läßt es sich aber in kurzer Zeit kristallinisch erhalten. Das Sulfanilid bildet nach dem Umkristallisieren aus 75%igem Alkohol sehr feine, weiße Nädelchen, die bündelartig aneinanderliegen. Nach zweimaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle zeigte das reine Anilid den Schmelzpunkt 130°.

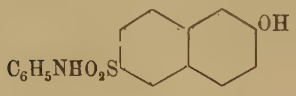
Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfanilid löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Methyl-, Aethylalkohol und Eisessig.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1460 gr Substanz gaben 0,0940 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_5SN$	
Molgew. 371,22	Gefunden:
S = 8,64	8,84

2-Naphtol-6-sulfanilid.



5 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfanilid werden mit etwas Alkohol angefeuchtet und 20 Minuten lang auf dem Drahtnetze mit etwas mehr als der berechneten Menge (45 ccm) ($^2/_1$n) Natronlauge zum Sieden erhitzt. Die erkaltete, mit Wasser verdünnte Lösung filtriert man direkt in konzentrierte Salzsäure, in der sich das gebildete Naphtolsulfanilid sofort in weißen, dicken Flocken abscheidet. Man saugt scharf ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 3,5 gr (87% der berechneten).

Das 2-Naphtol-6-sulfanilid bildet aus siedendem Toluol umkristallisiert feine, verfilzte, strahlig aneinanderliegende, weiße Nädelchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus 70%igem Eisessig bei 105° schmolzen. Es löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig,

Alkohol, leicht in heißem Benzol und Toluol, sehr schwer in Benzin.

Zur Analyse wurde bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1813 gr Substanz gaben 0,1438 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3SN$

Molgew. 299,16	Gefunden:
S = 10,72	10,89

Beim Versuch, das Sulfanilid durch Ueberführen in die zu erwartende Monoacetylverbindung zu charakterisiren, ergab sich, daß jenes mit Essigsäureanhydrid unter Bildung einer Diacetylverbindung reagierte.

1 gr 2-Naphtol-6-sulfanilid wurde in wenig warmen Essigsäureanhydrid gelöst und unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat 5 Minuten lang aufgekocht. Nach dem Erkalten übergießt man mit kaltem Wasser, wodurch das Acetylderivat ölig ausfällt. Nach längerem Kneten mit dem Glasstabe wird es schließlich fest und kann abgenutscht werden. Aus Toluol umkristallisiert bildet es kleine, in Drusen beieinanderstehende Spieße vom Schmelzpunkt 136°. Ausbeute gut.

Das 2-6-Diacetnaphtolsulfanilid löst sich sehr leicht in Aether, Aceton und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol und Toluol, schwer dagegen in Benzin.

Zur Analyse wurde im evakuierten Röhrenexsikkator bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

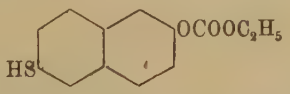
0,2196 gr Substanz gaben 0,1306 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_5SN$

Molgew. 383,20	Gefunden:
S = 8,37	8,17

II. 2-Naphtol-6-merkaptan und Derivate.

2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan.



In einem weithalsigen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt er-

wärmt man eine Suspension von 70 gr Zinkstaub in 200 ccm Alkohol auf 30°. Man nimmt dann vom Wasserbade weg und gibt unter häufigem Umschütteln 50 gr des oben beschriebenen, fein gepulverten Sulfochlorids nach und nach in kleinen Mengen hinzu. Die unter deutlicher Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion gibt sich auch in dem Hellerwerden des Zinkstaubs zu erkennen. Ohne weiter zu erwärmen läßt man jetzt aus dem Tropftrichter 100 ccm rohe konzentrierte Salzsäure zufließen und zwar die ersten 30 ccm rascher, die übrigen 70 ccm tropfenweise. Beginnt sich durch zu rasches Zufließenlassen der Salzsäure ein Kristallbrei abzuscheiden, so unterbreche man die Salzsäurezufuhr und bringe zuerst die Abscheidung durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung. Nach ungefähr einer Stunde wird die Reduktionsflüssigkeit, die man inzwischen allmählich bis zum Sieden erhitzte, vollständig klar, während sich der Zinkstaub am Boden des Kolbens locker zusammenballt. Löst sich nun eine abgedunstete Probe klar in Alkali, so ist die Reduktion zu Ende. Man filtriert dann rasch durch ein erwärmtes Faltenfilter in die dreifache Menge Wasser, dem man zuvor einige Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure zusetzte. Sofort scheidet sich eine reichliche Menge von Merkaptan in weißen, dicken Flocken aus, die nach einstündigem Stehen abgesaugt und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute bis zu 80% der berechneten. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt zunächst in kaltem, stark verdünntem Alkali und kristallisiert nach dem Ausfällen mit verdünnter Salzsäure aus 60%igem Alkohol um. Das so erhaltene Merkaptan bildet feine, farblose, schwach glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 87° und ist unbegrenzt haltbar, während es in feuchtem Zustande oder noch leichter in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff zum entsprechenden Disulfid oxydiert wird. Seine alkoholische Lösung bildet mit Quecksilber- und Bleisalzen schwer lösliche Salze, von denen letzteres dottergelb gefärbt ist. Das Carbäthoxymerkaptan ist vollständig geruchlos; seine alkoholische oder alkalische Lösung bewirkt auf

der Haut Entzündungen, Schwellung und Absterben der Epidermis; doch kann man sie durch öfteres Waschen mit Salizylspiritus (1%) ziemlich unempfindlich machen. Beim Erhitzen ist das Merkaptan unzersetzt flüchtig.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, leicht in Methyl-, Aethylalkohol und Eisessig schwer löslich in Benzin.

Zur Analyse wurde bei 30° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1609 gr Substanz gaben 0,1502 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3S$	
Molgew. 248,17	Gefunden:
S = 12,92	12,82

Acetylverbindung. 2 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan werden in einem weiten Reagensglas mit 3 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter Zugabe von wenig entwässertem Natriumacetat 5 Minuten lang über freier Flamme gelinde erhitzt. Man kühlt unter der Wasserleitung und zersetzt das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasser, das man öfters erneuert, bis der Geruch nach Anhydrid verschwunden ist. Das gebildete Acetylmerkaptan fällt dabei in kristallinischen, gelblichweißen Flocken aus, die nach dem Absaugen aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Auf diese Weise erhält man schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln, die bei 95° schmelzen.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-acetylmerkaptan ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die im Vakuum getrocknete Substanz zeigte bei gewöhnlicher Temperatur nach 4 Stunden Gewichtskonstanz.

0,1770 gr Substanz gaben 0,1449 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4S$	
Molgew. 290,18	Gefunden:
S = 11,05	11,24

Einwirkung von Chlor. Ueberführung in das Sulfochlorid. Man löst das Carbäthoxynaphtolmerkaptan in der fünffachen Menge Eisessig und leitet in die Lösung, die nicht gekühlt zu werden braucht, einen langsamen Chlorstrom bis zur Sättigung ein. Die Einwirkung gibt sich deutlich durch anfangs lebhafte Salzsäureentwicklung zu erkennen. Man läßt über Nacht leicht verkorkt stehen und dunstet dann den Eisessig ab. Den kristallinischen Rückstand preßt man auf Ton und kristallisiert aus Eisessig um. Schmelzpunkt 118°. Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen 2-Carbäthoxynaphtol-6-sulfochlorid zeigte keine Schmelzpunktsdepression, sondern schmolz wieder bei 118°. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit den oben angegebenen des Sulfochlorids überein.

2-Naphtol-6-merkaptan.

5 gr umkristallisiertes Carbäthoxymerkaptan wurden in 96%igem Alkohol gelöst und mit 12 ccm 30%iger Natronlauge am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz 20 Minuten lang erhitzt. Eine deutliche Ausscheidung von Soda zeigt die Vollendung der Verseifung an. Nach dem Abkühlen bringt man die Soda durch wenig Wasser in Lösung und filtriert die goldgelb gefärbte Lösung in verdünnte Salzsäure. Sofort fällt das Naphtolmerkaptan als dicker, weißer Niederschlag aus. Man saugt an der Pumpe scharf ab, wäscht öfters mit Wasser nach und kristallisiert schließlich aus 70%igem Alkohol um. Hatte man zur Verseifung Merkaptan angewandt, das nicht mehr klar in Alkali löslich war, also schon teilweise zu Disulfid oxydiert war, so fügt man zur alkoholischen Lösung des Verseifungsproduktes eine Messerspitze voll Zinkstaub und einige Tropfen konzentrierter Salzsäure, kocht kurze Zeit unter Rückfluß auf, bis sich der Zinkstaub zusammengeballt hat und ist dann sicher,

etwa vorhandenes Disulfid, das ja nach der Verseifung ebenfalls alkalilöslich ist, zu Merkaptan reduziert zu haben. Nach dem Verdünnen mit $^1/_3$ Vol. Wasser scheidet die zuvor filtrierte Lösung das entstandene Naphtolmerkaptan in weißen, geruchlosen, glänzenden Schüppchen aus, die ihren Schmelzpunkt bei 137° haben. Ausbeute 2,8 gr (80% der Theorie).

Das 2-Naphtol-6-merkaptan ist in Alkali und sämtlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Zur Analyse wurde zweimal aus 60%igem Alkohol umkristallisiert und bei 96° im evakuierten Röhrenexsikkor getrocknet.

0,2006 gr Substanz gaben 0,2702 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_8SO$	
Molgew. 176,13	Gefunden:
S = 18,21	18,49

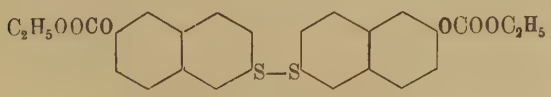
Diacetylverbindung. 2 gr 2-Naphtol-6-merkaptan werden unter Erwärmen in 4 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und etwas wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Nach kurzem Aufkochen gießt man in das mehrfache Volumen Wasser, in dem die Diacetylverbindung alsbald kristallin erstarrt. Es wird nach längerem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das 2-Acetylnaphtol-6-acetylmerkaptan als kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 107°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Benzol und siedendem Benzin.

0,1300 gr Substanz gaben 0,1152 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2S$	
Molgew. 260,16	Gefunden:
S = 12,32	12,17

2,2'-Carbäthoxynaphtol-6,6'-disulfid.



5 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan, das durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt wurde, wird in mög-

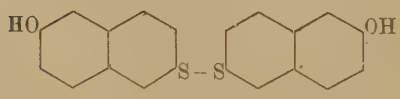
lichst wenig siedendem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuß einer heißen 40%igen Ferrichloridlösung versetzt. Sofort fällt das gebildete Carbäthoxydisulfid als gelblich weißer, flockiger Niederschlag aus, der beim Umschütteln und Erkalten der Lösung noch reichlicher wird. Man saugt hierauf ab, wäscht mit Wasser nach, bis im Filtrat kein Eisen mehr nachzuweisen ist und trocknet dann im Vakuum. Ausbeute gut (4,4 gr). Kristallisiert man aus heißem 80%igen Eisessig um, so fallen beim Erkalten aus der Lösung farblose, glänzende Schüppchen, die bei 127° schmelzen. Nicht allein durch Ferrichlorid, sondern durch die verschiedensten Oxydationsmittel wie 3%iges Wasserstoffsuperoxyd, Bromwasser u. s. w. wird diese Oxydation von Merkaptan zu Disulfid bewirkt. Umgekehrt wird das Disulfid in alkoholischer Lösung durch saure Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Salzsäure leicht wieder in das Merkaptan übergeführt.

Das 2,2'-Carbäthoxynaphtol-6,6'-disulfid ist leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Eisessig, Aceton, Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzin.

0,1292 gr Substanz gaben 0,1227 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_6S_2$	
Molgew. 494,30	Gefunden:
S = 12,98	13,05

2,2'-Naphtol-6,6'-disulfid.



Zur Verseifung des Carbäthoxydisulfids erhitzt man seine alkoholische Lösung mit überschüssiger 30%iger Natronlauge ½ Stunde lang unter Rückfluß auf dem Drahtnetze. Die mit Wasser verdünnte klare Lösung gießt man dann in dünnem Strahl unter Umrühren in verdünnte Salzsäure. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich das fertige Naphtoldisulfid als weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton gestrichen und so im Vakuum

getrocknet wurde. Ausbeute gut. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigten die gebildeten farblosen Schüppchen den Schmelzpunkt 220-221°.

Das 2,2'-Naphtol-6,6'-disulfid ist beim Erhitzen unter Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Aceton, schwer dagegen in Chloroform, Benzol und Benzin. Als Naphtol löst es sich leicht in Alkali mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wieder gefällt.

Zur Analyse wurde 6 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1714 gr Substanz gaben 0,2278 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2S_2$	
Molgew. 350,25	Gefunden:
S = 18,31	18,26

Diacetylverbindung. 1,2 gr 2,2'-Naphtol-6,6'-disulfid werden fein gepulvert und mit 7 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat bis fast zum Sieden erhitzt. Die entstehende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei von kleinen Blättchen. Es wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren trocknet man auf dem Wasserbade. Ausbeute: 1,4 gr. Aus siedendem Eisessig kam die Acetylverbingung in farblosen Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 167-168° lag.

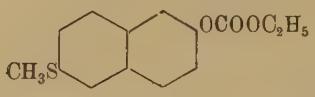
Das 2.2'-Diacetylnaphtol-6,6'-disulfid ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Eisessig, heißem Benzol, Aceton, schwieriger in Alkohol, Aether und Benzin.

Zur Analyse wurde 6 Stunden im evakuierten Röhrenexsikkator bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1555 gr Substanz gaben 0,1655 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4S_2$	
Molgew. 434,28	Gefunden:
S = 14,77	14,61

2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid.



10 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan, von dem man sich zuerst überzeugt, daß es noch klar in Alkali löslich ist, werden in 40 ccm Alkohol gelöst, in 40 ccm ($^2/_1$n) Natriumcarbonatlösung gegossen und das Ganze, unbekümmert um eine eventuell entstandene Trübung, in einer Glasstöpselflasche mit 5 gr Dimethylsulfat (1 Mol) fünf Minuten lang kräftig geschüttelt. Alsbald scheiden sich kleine rundliche Knöllchen ab, die sich rasch zu Boden setzen. Nachdem man zuerst geprüft, ob die Reaktionsflüssigkeit noch alkalisch reagiert, gibt man verdünnte Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaktion. Man filtriert nun ab, wäscht gut mit Wasser nach und kristallisiert unter Zusatz von Tierkohle aus 80%igem Eisessig um. Aus der langsam erkaltenden Lösung wachsen lange, glänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 97°.

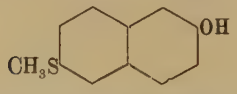
Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid ist leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig, Chloroform, Aceton, Benzol, weniger leicht in Aether, schwer löslich in Benzin.

Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert und bei 40° im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1678 gr Substang gaben 0,1523 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3S$	
Molgew. 262,18	Gefunden:
S = 12,23	12,46

2-Naphtol-6-methylsulfid.



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am bequemsten, ausgehend vom 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid, durch Abspaltung der Carbäthoxygruppe mittelst

$^2/_1$n Natronlauge in der Siedehitze. Rascher verläuft die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge; man dampft am Schluß der Reaktion den Alkohol auf dem Wasserbade ab und gießt in verdünnte Salzsäure. Die ausfallenden weißen, amorphen Flocken werden abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Der Körper bildet so silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 121°.

Das 2-Naphtol-6-methylsulfid ist außer in Alkali in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich. Sein Natriumsalz kristallisiert aus wenig Wasser in glänzenden Schuppen.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° in Gegenwart von Paraffin zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1342 gr Substanz gaben 0,1631 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}OS$	
Molgew. 190,15	Gefunden:
S = 16,87	16,69

Acetylverbindung. 1 gr 2-Naphtol-6-methylsulfid wurde in 3 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit aufgekocht. Danach kühlt man die Lösung unter der Wasserleitung ab und setzt unter Umrühren die dreifache Menge Wasser zu, worauf sich sofort das gebildete Acetylderivat als weiße, kristallinische Masse ausscheidet. Man läßt etwa 2 Stunden stehen und erneuert mehrmals das darüberstehende Wasser. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert, aus dem der Körper in farblosen, glänzenden Schuppen herauskommt. F. P. 74°. Ausbeute gut.

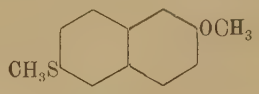
Das 2-Acetylnaphtol-6-methylsulfid ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Aceton, Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzin.

Zur Analyse wurde 4 Stunden lang im Vakuum bei 40° getrocknet.

0,1600 gr Substanz gaben 0,1639 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2S$	
Molgew. 232,16	Gefunden:
S = 13,81	14,07

2-Methylnaphtol-6-methylsulfid.



5 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-merkaptan löst man unter Erwärmen in 40 ccm ($^2/_1$ n) Alkali, verdünnt mit Wasser und gibt nach und nach unter Umschütteln 5 gr Dimethylsulfat zu. Der entstehende Dimethyläther fällt als gelblich weißer, flockiger Niederschlag aus. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Lösung noch deutlich alkalisch reagiert, filtriert man ab und kristallisiert aus 50%igem Eisessig um. Die so ausfallenden Schüppchen sind nach nochmaligem Umkristallisieren vollständig farblos und schmelzen bei 105—106°.

Das 2-Methylnaphtol-6-methylsulfid ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser und Alkali.

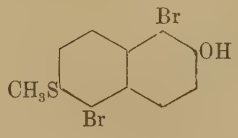
Die Analysensubstanz wurde in Gegenwart von Aetzkali zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1084 gr Substanz gaben 0,1238 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{12}OS$	
Molgew. 204,17	Gefunden:
S = 15,78	15,68

Einwirkung von Brom auf 2-Naphtol-6-methylsulfid.

2-Naphtol-1-5-dibrom-6-methylsulfid.



1 gr 2-Naphtol-6-methylsulfid wird fein gepulvert in 5 ccm Chloroform suspendiert und mit 1,7 gr Brom (4 At.) in 5 ccm Chloroform im Kochsalzeisgemisch zuerst vorgekühlt und dann langsam unter Umschütteln zusammengebracht. Beim Zugeben entstand jedesmal eine hellgelbe,

milchige Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwand. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung geht das Naphtolmethylsulfid in Lösung und schließlich fällt auf Zugabe des Restes an Brom ein hellgelbes, kristallinisches Pulver aus, das nach $^1/_2$ stündigem Stehen in Eis abfiltriert und mit wenig kaltem Chloroform und Aether nachgewaschen wird. Ausbeute 1,6 gr (88% der Theorie).

Die beim Umkristallisieren aus Eisessig erhaltenen Schüppchen schmolzen bei 194—195°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt tritt unter Bromwasserstoffentwicklung und Blaufärbung der Schmelze Zersetzung ein. Die Schmelze löst sich in warmem Alkali zu einer blaugrünen Lösung, aus der durch Salzsäure blaue Flocken fallen. Auf eine quantitative Untersuchung des Zersetzungsproduktes wurde verzichtet.

Das 2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfid ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Toluol sowie Chloroform, schwer in Aether, heißem Eisessig und Benzin. Mit Alkali gibt es ein in Alkali schwer lösliches Natriumsalz, das sich aber beim Verdünnen mit mehr Wasser leicht löst.

0,1476 gr Substanz gaben 0,1010 gr $BaSO_4$
0,2139 gr „ „ 0,2314 gr AgBr

Berechnet für $C_{11}H_8OSBr_2$

Molgew. 347,96	Gefunden:
S = 9,21	9,40
Br = 45,95	46,04

Acetylverbindung. Man löst etwas der Bromverbindung unter gelindem Erwärmen in Essigsäureanhydrid unter Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf, kühlt unter der Leitung gut ab und versetzt vorsichtig mit viel Wasser. Die Acetylverbindung fällt als kristallinisches Pulver aus, das nach dem Abfiltrieren aus Eisessig umkristallisiert wurde. Aus der Lösung wachsen bei ruhigem Stehen lange, nahezu farblose, seidenglänzende, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Ausbeute fast quantitativ.

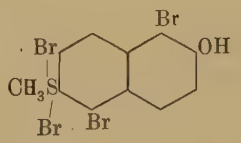
Das 2-Acetylnaphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfid löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, leicht in hei-

ßem Eisessig, Aceton, heißem Benzin, weniger leicht in Aether und Alkohol.

0,1790 gr Substanz gaben 0,1105 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2SBr_2$

Molgew. 389,98	Gefunden:
S = 8,22	8,48

2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfiddibromid.



1 gr 2-Naphtol-6-methylsulfid wurde in 5 ccm Chloroform fein verteilt und in der Kälte mit 3 gr Brom in 8 ccm Chloroform langsam versetzt. Anfangs wird das zugesetzte Brom rasch verbraucht, wobei Bromwasserstoff in Strömen entweicht. Erst nachdem etwa $^2/_3$ der Brommenge verbraucht ist, beginnt eine Addition von Brom. Am Boden scheidet sich ein rotbrauner kristallinischer Körper aus, der an der Saugpumpe rasch abfiltriert und mit trockenem Chloroform zweimal nachgewaschen wurde. Zur Bestimmung des addierten Broms wurde ein Teil des Rohprodukts nach einhalbstündigem Trocknen im Vakuumexsikkator abgewogen, in eine konzentrierte Jodkalilösung gegeben und das in Freiheit gesetzte Jod unter Zusatz von etwas Chloroform mit $^1/_{10}$n Natriumthiosulfatlösung titriert.

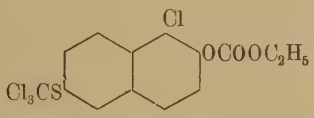
0,2045 gr Substanz verbrauchten 8,40 ccm $^1/_{10}$n Thiosulfatlösung
Berechnet für $C_{11}H_8OSBr_4$

Molgew. 507,80	Gefunden:
Br = 31,48	32,84

Der etwas zu hoch gefundene Wert dürfte von der Substanz mechanisch anhaftendem Brom herrühren.
Das 2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfid-dibromid ist äußerst unbeständig und konnte daher nicht umkristallisiert werden. In Chloroform, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Trägt man das Perbromid in Natriumbisulfitlauge

ein und knetet die Klümpchen mit einem Glasstabe gut durch, so wird beim Schütteln der Körper schließlich rein weiß. Man läßt am besten über Nacht stehen, filtriert dann unter gründlichem Waschen mit Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. F. P. 195°. Auch die Mischprobe mit 2-Naphtol-1.5-dibrom-6-methylsulfid zeigte diesen Schmelzpunkt. Es hat sich also aus dem Perbromid durch Wegnahme des labil gebundenen Broms letzterer Körper zurückgebildet.

Einwirkung von Chlor auf 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid.

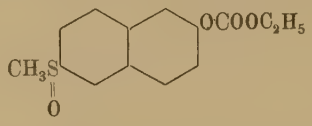


In eine gut gekühlte Lösung von 5 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid in 30 ccm Eisessig wurde ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Sofort entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und nach etwa einer halben Stunde scheidet sich nach und nach ein schön weißer, kristallinischer Körper aus, der nach Stehen über Nacht in einem leicht verkorkten Erlenmeyer abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Eisessig schmolzen die weißen, glänzenden Blättchen bei 167—172° unter Zersetzung. Ausbeute mäßig (2 gr). Die Eisessigmutterlaugen wurden unter dem Abzuge abgedunstet. Es hinterblieb ein schmieriges Nebenprodukt, das weder durch Anreiben mit Eisessig noch mit Alkohol fest wurde und daher unberücksichtigt blieb, zumal auch das Verseifungsprodukt der Rückstände zu Körpern von schlechten Eigenschaften führte. Wie die Analyse zeigte, ist der Körper nicht vollständig einheitlich, doch wiegt in ihm offenbar ein Tetrachlorsubstitutionsprodukt vor, dem nach dem in der Einleitung erwähnten Grunde wohl obige Strukturformel zukommen wird. Die Verbindung löst sich ziemlich schwierig in heißem Eisessig und in heißem Alkohol, schwer auch in Aether und Benzin, sehr leicht in Chloroform, leicht in Aceton, Benzol und heißem Anilin. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

I. 0,1615 gr Substanz gaben 0,2196 gr AgCl und 0,0952 gr $BaSO_4$
II. 0,1236 gr „ „ 0,1696 gr „ „ 0,0663 gr „

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3SCl_4$	Gefunden:	
Molgew. 399,98	I.	II.
Cl = 35,46	33,64	34,74
S = 8,02	7,91	7,54

2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfoxyd.



2 gr Carbäthoxynaphtolmethylsulfid werden in 20 ccm Eisessig gelöst; die Lösung kühlt man dann in Eiswasser ab und setzt, ohne Rücksicht auf eine teilweise Wiederausfällung zu nehmen, 0,86 gr 33,3 %iges Wasserstoffsuperoxyd unter Umschütteln in kleinen Mengen zu. Man läßt über Nacht verkorkt in Eiswasser stehen und dann noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist dann alles in Lösung gegangen, allenfalls haben sich einige Kristallflitter vom gebildeten Sulfoxyd ausgeschieden. Man macht jetzt die Lösung mit Bikarbonat vorsichtig neutral und schüttelt dreimal mit Chloroform aus. Dieses wird über Nacht mit geschmolzenem Caliumchlorid getrocknet, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Es bleibt ein rotbraunes Oel zurück, das im durchfallenden Licht rubinrot erscheint. Eine Probe in Eisessig gelöst macht beim Kochen aus einer konzentrierten Iodkalilösung, die mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, Jod frei. Läßt man das Oel einige Tage im Vakuumexsikkator stehen, so erstarrt es hellgelb kristallin. Beschleunigen kann man das Festwerden durch öfteres Durchreiben mit etwas Wasser und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure. Das Oel verwandelt sich dann ziemlich rasch in einen Kristallbrei, der auf Ton gestrichen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 1,6 gr.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfoxyd ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht lös-

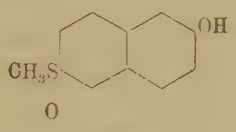
lich in Aether, Alkohol, Eisessig, heißem Benzol und Toluol, schwer löslich in heißem Benzin und Wasser.

Zur Herstellung der Analysensubstanz wurde zweimal aus siedendem Benzin umkristallisiert. Aus der Lösung fallen farblose, radial angeordnete Schüppchen vom Schmelzpunkt 67°.

0,2116 gr Substanz gaben 0,1760 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4S$	
Molgew. 278,17	Gefunden:
S = 11,53	11,43

2-Naphtol-6-methylsulfoxyd.



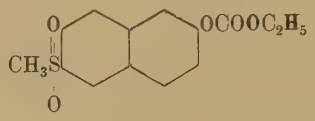
Zur Verseifung des Carbäthoxynaphtolmethylsulfids kann man direkt das ölige Produkt verwenden. Man spült 1 gr desselben mit 10 ccm Alkohol in einen kleinen Erlenmeyer, gibt 12 ccm ($^2/_1$n) Alkali zu und erhält das Ganze eine halbe Stunde lang auf dem Drahtnetze unter Rückfluß in gelindem Sieden. Die Reaktion ist zu Ende, wenn beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung entsteht. Man verdampft jetzt die Hauptmenge des Alkohols, kühlt ab und versetzt vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure. Die ausfallenden weißen, kristallinischen Flocken wurden abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 164,5°. Durch Ausschütteln mit Chloroform kann man aus der Mutterlauge noch eine geringe Menge gewinnen. Ausbeute 0,65 gr.

Das 2-Naphtol-6-methylsulfoxyd ist leicht löslich in Alkali, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Aether, heißem Benzol und Toluol, heißem Wasser, sehr schwer in Benzin.

Zur Analyse wurde zweckmäßig aus heißem Wasser unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure umkristallisiert.

0,1871 gr Substanz gaben 0,2097 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2S$
Molgew. 206,15 Gefunden:
S = 15,56 15,40

2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfon.



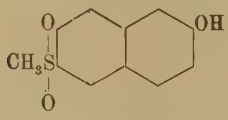
2 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfid werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 1,72 gr Perhydrol (Merk 33,3%) versetzt. Das Gemisch erhitzt man dann 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, wobei die Lösung einen rötlichen Ton annimmt. Nach vorsichtigem Erkaltenlassen erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei glänzender Schuppen, die bei 98° schmolzen. Eine Mischprobe mit reinem Carbäthoxynaphtolmethylsulfid (F. P. 97°) zeigte eine Schmelzpunktsdepression von ca. 12°.

Das 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfon ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig, ziemlich schwer löslich in Aether und Benzin.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1429 gr Substanz gaben 0,1115 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5S$
Molgew. 294,17 Gefunden:
S = 10,90 10,71

2-Naphtol-6-methylsulfon.



1 gr 2-Carbäthoxynaphtol-6-methylsulfon löst man in 5 ccm Alkohol, gibt 10 ccm ($^2/_1$n) Natronlauge zu und erhitzt unter Rückfluß 20 Minuten auf dem Drahtnetze. Danach verdünnt man mit Wasser, gießt die klare Lösung in

eine Porzellanschale und verjagt im Kochsalzbade die Hauptmenge des Alkohols. Die rötlichblau fluoreszierende Lösung versetzt man schließlich mit konzentrierter Salzsäure, wodurch sofort ein Niederschlag von glänzenden Schüppchen entsteht. Nach dem Absaugen trocknet man auf Ton. Aus nicht zu viel 70%igem Eisessig umkristallisiert wachsen aus der Lösung flache, weiche, schwach glänzende Nadeln, die den Schmelzpunkt bei 151-152° zeigten. Ausbeute 0,5 gr.

Das 2-Naphtol-6-methylsulfon ist außer in Alkali leicht löslich in Aether, Chloroform, heißem Benzol, noch leichter in Aceton, Methyl- und Aethylalkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzin.

Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1133 gr Substanz gaben 0,1195 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3S$

Molgew. 222,15	Gefunden:
S = 14,43	14,49

Acetylverbindung. 0,5 gr 2-Naphtol-6-methylsulfon werden unter Zusatz von wenig entwässertem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit dem mehrfachen Volumen Wasser durch, wobei sofort kristallinische Flocken ausfallen, die nach längerem Stehen abgesaugt und unter Zusatz von etwas Tierkohle aus 50%igem Eisessig umkristallisiert werden. Die Acetylverbindung kommt dabei in farblosen, glänzenden Nadelchen heraus, die unter vorherigem Erweichen bei 145-146° schmolzen. Ausbeute gut.

Das 2-Acetylnaphtol-6-methylsulfon löst sich sehr leicht in Eisessig, Aceton und Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und heißem Benzin.

0,1245 gr Substanz gaben 0,1124 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4S$

Molgew. 264,18	Gefunden:
S = 12,14	12,40

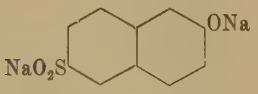
2-Methylnaphtol-6-methylsulfon.

1 gr 2-Naphtol-6-methylsulfon wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit 2 ccm (2n) Natronlauge versetzt und die mit etwas Wasser verdünnte Lösung auf dem Wasserbade auf 60° angewärmt. Man gibt nun eine Lösung von 0,5 gr Methylsulfat in 3 ccm Alkohol zu und schüttelt energisch durch. Die Reaktion tritt fast augenblicklich unter Ausscheidung des Methyläthers ein. Die Lösung, die noch deutlich alkalisch reagieren muß, erstarrt beim Abkühlen unter der Wasserleitung zu einem Kristallbrei silberglänzender Schüppchen, die abgesaugt wurden und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 144° zeigten. Eine Mischprobe mit dem weiter unten beschriebenen Dimethylester der 2-Naphtol-6-sulfinsäure schmolz ebenfalls bei 144°, woraus die Identität beider Verbindungen ersichtlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse waren genau die gleichen wie unten angegeben.

III. 2-Naphtol-6-sulfinsäure und Derivate.

Die Untersuchung ist, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, in der Hoffnung in Angriff genommen worden, aus der 2-Naphtol-6-sulfinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff das 2-Naphtol-6-schwefelbromid und aus diesem das einfache 2-Naphto-6-thiochinon zu erhalten.

2-Natriumnaphtolat-6-sulfinsaures Natrium.



5 gr Carbäthoxynaphtolsulfochlorid, das man vorher durch verdünnte Sodalösung von rückgebildeter Sulfosäure befreit hat, trägt man nach und nach fein gepulvert mit 2,7 gr Natriumbikarbonat in eine Lösung von 4 gr Natrium-

sulfit in 25 ccm Wasser ein und erwärmt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade langsam auf 70°. Es setzt dann eine deutliche, regelmäßige Kohlensäureentwicklung ein. Ist die Reaktion fast vollendet, so erhitzt man kurze Zeit auf 100°. Das Sulfochlorid geht vollständig dabei in Lösung und an seiner Stelle scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz der Sulfinsäure in gelblichen, glänzenden Blättchen aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und kristallisiert aus wenig siedendem Wasser um. Ausbeute 2,7 gr. Wie die Analyse später zeigte, hatte sich nicht die zu erwartende Carbäthoxynaphtolsulfinsäure gebildet, sondern die Carbäthoxygruppe wurde schon während der Reaktion abgespalten.

Das 2-Natriumnaphtolat-6-sulfinsaure Natrium löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig.

Zur Analyse wurde zweimal aus heißem Wasser unter Zusatz einer Messerspitze Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen Blättchen verkohlten beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

0,3209 gr Substanz gaben 0,0883 gr $NaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_6O_3SNa_2$	
Molgew. = 252,21	Gefunden:
Na = 9,14	8,92

2-Naphtol-6-sulfinsäure.

Gibt man zu einer heißgesättigten Lösung des vorher beschriebenen Natriumsalzes konzentrierte Salzsäure im Ueberschuß und kühlt dann unter der Wasserleitung oder läßt noch besser langsam erkalten, so erstarrt schließlich die Lösung zu einem dicken Kristallbrei silberglänzender Schuppen. Man saugt scharf ab, streicht auf Ton und läßt im Schwefelsäureexsikkator trocknen. Aus der Mutterlauge gewinnt man den Rest der Sulfinsäure durch Ausschütteln mit Aether, den man mit Natriumsulfat trocknet und unter Zusatz von Benzin bis zur Trübung abdunsten läßt. Gesamt-

ausbeute gut. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen verkohlt die Sulfinsäure unter Aufblähen bei ca. 120°.

Die 2-Naphtol-6-sulfinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, heißem Wasser, nicht gerade sehr leicht in Aether, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Benzin. Merkwürdig ist das Verhalten der wäßrigen Lösung der Sulfinsäure, indem die trübe opalisierende Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt, die erst beim Anreiben mit einem stark dissoziierten Elektrolyten, z. B. einem Tropfen konzentrierter Salzsäure kristallinisch wird. Zur Reinigung löst man am besten die Säure in heißem Wasser, setzt etwas konzentrierte Salzsäure zu und filtriert rasch mittelst Heißwassertrichter. Man erhält so rein weiße, glänzende Schüppchen, die zur Analyse 3 Stunden bei 60° im evakuierten Röhrenexsikkator getrocknet wurden.

0,1897 gr Substanz gaben 0,2161 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_8O_3S$	
Molgew. = 208,12	Gefunden:
S = 15,40	15,65

2-Methylnaphtol-6-sulfinsaures Methyl.

1 gr Naphtolsulfinsaures Natrium wird in 20 ccm Wasser gelöst, wobei man etwas erwärmen kann, mit einigen Tropfen Alkali versetzt und mit 1 gr Dimethylsulfat längere Zeit geschüttelt. Es beginnt dann eine flockige Ausscheidung des Dimethyläthers, der sich schließlich am Boden absetzt. Man saugt dann ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden des Dimethylsulfatgeruches nach und kristallisiert schließlich aus verdünntem Alkohol um. Der Ester scheidet sich dann in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 143—144° aus.

Das 2-Methylnaphtol-6-sulfinsaure Methyl ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, schwer in Aether und Benzin.

Wie schon früher betont wurde ist der Körper mit dem oben beschriebenen Methyläther des 2-Naphtol-6-methylsulfons identisch. Zur Analyse wurde bei 97° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1622 gr Substanz gaben 0,1633 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3S$
Molgew. 236,16 Gefunden:
S = 13,57 13,83

2-Naphtol-6-methylsulfinsäureester.

1 gr Naphtolsulfinsaures Natrium löst man in Wasser auf und fällt mit einer konzentrierten Silbernitratlösung das Silbersalz der Naphtolsulfinsäure. Man filtriert, wäscht mit Wasser nach und trocknet auf Ton im Vakuum. Suspendiert man nun das Sibersalz in Methylalkohol und kocht am umgekehrten Kühler $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade, so findet Methylierung der Sulfinsäuregruppe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Jodsilber. Man filtriert davon ab, wäscht mit warmen Methylalkohol nach und läßt die alkoholische Lösung in einem Glasschälchen abdunsten. Es hinterbleiben gelbe, verfilzte Nädelchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus mit Salzsäure verdünnten Alkohol ihre Farbe verloren und bei 150° schmelzen. Eine Mischprobe mit Naphtolmethylsulfon, das durch Oxydation mit Perhydrol in der Hitze aus den Naphtolmethylsulfid erhalten wurde und dessen Schmelzpunkt bei 152-153° lag, schmolz bei ca. 149°, woraus ersichtlich ist, daß die beiden Körper, Sulfinsäuremethylester und Methylsulfon mit einander identisch sind, wie ja auch zu erwarten war. Ausbeute gut. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit denen des 2-Naphtol-6-methylsulfons völlig überein.

0,1127 gr Substanz gaben 0,1197 gr $BaSO_4$
Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3S$
Molgew. 222,14 Gefunden:
S = 14,43 14,59

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige, stets bereite Unterstützung und das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers

und

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für wissenschaftliche Förderung und freundliches Interesse, das sie mir zuteil werden ließen, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Richard Dereser, katholisch, preußischer Staatsangehöriger, wurde am 30. März 1891 in Würzburg als Sohn des Tonkünstlers Georg Dereser in Wiesbaden geboren. Seine erste Ausbildung genoß er auf einer Mittelschule in Wiesbaden und vom 11. Jahre an auf der dortigen Städt. Oberrealschule, die er Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Er studierte dann auf den Universitäten Würzburg (S. S. 1910—S. S. 1912) und Marburg (W. S. 1912—S. S. 1914 Mathematik und Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Die beiden Teile des chemischen Verbandsexamens bestand er am 25. VII. 1912 und 12. II. 1913; das Examen rigorosum am 19. IX. 1914. Seitdem bereitet er sich auf die Oberlehrerprüfung vor.